

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-1145

(43) 公開日 平成5年(1993)1月8日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 64/30 64/20	N P U	8933-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平3-181922

(22) 出願日 平成3年(1991)6月25日

(71) 出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社  
大阪府堺市鉄砲町1番地

(72) 発明者 岡野 善道

兵庫県姫路市東山326-7

(72) 発明者 押野 康弘

兵庫県姫路市網干区新在家1367

(74) 代理人 弁理士 飯田 充生

(54) 【発明の名称】 ポリカーボネートの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 エステル交換反応により、着色がなく、しかも塩化メチレンなどの溶剤に対して可溶な高分子量ポリカーボネートを得る。

【構成】 触媒の存在下、エステル交換法により、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンなどの2価フェノールと、ジフェニルカーボネートなどの炭酸ジエステルとからポリカーボネートを製造する。触媒として、電子供与性アミン化合物と、アンチモン、ビスマス、錫、鉛、亜鉛およびカドミウムなどの元素周期表Ⅰb族、ⅠVb族およびⅤb族から選択された元素を含む少なくとも一種の化合物とを用いる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 エステル交換法により2価フェノールと炭酸ジエステルとからポリカーボネートを製造する方法であって、触媒として、電子供与性アミン化合物と、元素周期表ⅠⅡ族、ⅠⅤⅥ族およびⅦⅧ族から選択された元素を含む少なくとも一種の化合物とを用いるポリカーボネートの製造方法。

【請求項2】 元素周期表ⅠⅡ族、ⅠⅤⅥ族およびⅦⅧ族から選択された元素が、アンチモン、ビスマス、錫、鉛、亜鉛およびカドミウムである請求項1記載のポリカーボネートの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、2価フェノールおよび炭酸ジエステルから、エステル交換法により、着色のない高分子量ポリカーボネートを製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】 ポリカーボネートは、2価フェノールのナトリウム塩の水溶液又は懸濁液に塩化メチレンなどの溶媒を添加し、ホスゲン

を吹込んで反応させるホスゲン法（界面重縮合法）、2価フェノールとジフェニルカーボネートなどの炭酸ジエステルとを加熱溶解し、高温減圧下でのエステル交換反応により重縮合させるエステル交換法により製造されている。

【0003】 これらのポリカーボネートの製造方法のなかで、一般に、界面重縮合法が広く利用されている。しかし、この方法では、極めて毒性の強いホスゲンを使用する必要があるだけでなく、生成したポリカーボネート中に塩素イオンが残存する。そして、ポリカーボネート中に塩素イオンが残存していると、高温下での成形加工により、ポリマーが着色する。従って、残存する塩素イオン濃度を低減するため、得られたポリマーを洗浄する必要がある。

【0004】 これに対して、エステル交換法は、毒性の強いホスゲンが不要であること、残存塩素イオンの除去工程が必要でないことなどの利点を有する。しかし、エステル交換法では、界面重縮合法と異なり、一般に高分子量のポリカーボネートを得るのが困難である。さらに、エステル交換法では、触媒の存在下、高温減圧下で反応を行なうため、ポリマーが着色する【エンサイクロペディア オブ ポリマーサイエンス アンド エンジニアリング（Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 11, 651 (1988)】。

【0005】 着色度の小さいポリカーボネートを製造するため、高活性エステル交換触媒として、特公昭47-14742号公報や特開平2-124934号公報には、アンモニウムヒドロキシドなどの第4級アンモニウム塩と、アルカリ金属又はアルカリ土類金属化合物とを組み合わせた触媒系が提案されている。

【0006】 しかし、アルカリ金属化合物を用いると、反応条件によっては、ポリマー中に塩化メチレンなどに対する不溶物が生成することが知られている【エンサイクロペディア オブ ポリマーサイエンス アンド テクノロジー（Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 10, 722 (1969)】。そのため、アルカリ金属化合物やアルカリ土類金属化合物は、塩化メチレンなどに対して可溶性高分子量ポリマーカーボネートを製造するための最適な触媒とは言い難い。

【0007】 従って、本発明の目的は、エステル交換反応により、着色がなく、しかも塩化メチレンなどの溶剤に対して可溶性の高分子量ポリカーボネートを製造できる方法を提供することにある。

【0008】

【発明の構成】 本発明者らは、前記目的を達成すべく、鋭意検討を重ねた結果、特定の組合せからなる化合物を触媒として用いることにより、着色が殆どなく、しかも溶剤に対して可溶性の高分子量ポリカーボネートが得られることを見だし、本発明を完成した。すなわち、本発明は、エステル交換法により2価フェノールと炭酸ジエステルとからポリカーボネートを製造する方法であって、触媒として、電子供与性アミン化合物と、元素周期表ⅠⅡ族、ⅠⅤⅥ族およびⅦⅧ族から選択された元素を含む少なくとも一種の化合物とを用いるポリカーボネートの製造方法を提供する。

【0009】 2価フェノールとしては、例えば、ビス（4-ヒドロキシフェニル）メタン、1, 1'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）エタン、2, 2'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、2, 2'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）ブタン、2, 2'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-4-メチルペンタン、2, 2'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）オクタン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）フェニルメタン、4, 4'-ジヒドロキシ-2, 2'-2-トリフェニルエタン、2, 2'-ビス（3-ブロモ-4-ヒドロキシフェニル）プロパン、2, 2'-ビス（3, 5-ジブロモ-4-ヒドロキシフェニル）プロパン、1, 1'-ビス（4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル）プロパン、2, 2'-ビス（4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル）プロパン、2, 2'-ビス（4-ヒドロキシ-3-イソプロピルフェニル）プロパン、2, 2'-ビス（4-ヒドロキシ-3-sec. ブチルフェニル）プロパン、2, 2'-ビス（3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル）プロパン、2, 2'-ビス（4-ヒドロキシ-3-tert. ブチルフェニル）プロパン、1, 1'-ビス（4-ヒドロキシ-3-tert. ブチルフェニル）プロパンなどのビス（ヒドロキシアリール）アルカン類；1, 1'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-p-ジイソプロピルベンゼン、1, 1'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-p-ジエチルベンゼン、1, 1'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-m-ジイソプロピル

(3)

特開平5-1145

3

ベンゼンなどのビス(ヒドロキシアリール)アレーン類; 1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロオクタンなどのビス(ヒドロキシアリール)シクロアルカン類; 4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルエーテルなどのジヒドロキシジフェニルエーテル類; 4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルフィドなどのジヒドロキシジフェニルスルフィド類; 4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルホキシドなどのジヒドロキシジフェニルスルホキシド類; 4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルホンなどのジヒドロキシジフェニルスルホン類などが挙げられる。これらの2価フェノールのなかで2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンが常用される。これらの2価フェノールは単独で又は二種以上混合して使用できる。

【0010】炭酸ジエステルとしては、例えば、ジフェニルカーボネート、ジトリルカーボネート、ビス(クロロフェニル)カーボネート、m-クレジルカーボネート、ジナフチルカーボネート、ジシクロヘキシルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネートなどが挙げられる。これらの炭酸ジエステルのなかでジフェニルカーボネートが常用される。これらの炭酸ジエステルは一種又は二種以上混合して使用できる。

【0011】炭酸ジエステルの使用量は、通常、2価フェノール1モルに対して0.90モル～1.50モル、好ましくは0.95～1.25モル程度である。

【0012】なお、必要に応じて、炭酸ジエステルの一部に代えてジカルボン酸、ジカルボン酸エステルを用いてもよい。この場合、ポリエステルカーボネートが得られる。ジカルボン酸及びジカルボン酸エステルとしては、例えば、テレフタル酸、テレフタル酸ジフェニル、イソフタル酸、イソフタル酸ジフェニルなどが挙げられる。ジカルボン酸及びジカルボン酸エステルの使用量は、例えば、炭酸ジエステルの50モル%以下、好ましくは30モル%以下である。

【0013】アミン化合物は、電子供与性を有している限りその種類は特に制限されない。電子供与性アミン化合物としては、例えば、ピリジン、4-アミノピリジン、2-アミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、4-ジエチルアミノピリジン、4-ピロリジノピリジン、2-ヒドロキシピリジン、4-ヒドロキシピリジン、2-メトキシピリジン、4-メトキシピリジン、ピコリン、ピリミジン、イミダゾール、2-メチルイミダ

4

ゾール、4-メチルイミダゾール、2-ジメチルアミノイミダゾール、2-メトキシイミダゾール、2-メルカプトイミダゾール、ピラゾール、アミノキノリン、ベンズイミダゾール、N, N-ジメチルアニリン、ピロリジン、モルホリン、N-メチルモルホリン、ピペリジン、ピペラジン、1, 4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン(DABCO)、1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン(DBU)、1, 5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン(DBN)などが挙げられる。これらの電子供与性アミン化合物は、一種又は二種以上混合して使用できる。

【0014】前記電子供与性アミン化合物とともに触媒系を構成する化合物は、元素周期表IIb族、IVb族およびVb族から選択された元素を含む化合物である。これらの元素を含む化合物は、有機又は無機化合物のいずれであってもよい。

【0015】元素周期表IIb族に属する元素としては、亜鉛、カドミウムが挙げられる。好ましいIIb族元素には亜鉛およびカドミウムが含まれる。

【0016】亜鉛化合物としては、例えば、酢酸亜鉛、シュウ酸亜鉛、塩化亜鉛、硫酸亜鉛、硝酸亜鉛、炭酸亜鉛、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、ステアリン酸亜鉛、亜鉛-クロム酸化物、亜鉛-クロム-銅酸化物などが挙げられる。

【0017】カドミウム化合物としては、例えば、酢酸カドミウム、シュウ酸カドミウム、酸化カドミウム、ステアリン酸カドミウムなどが挙げられる。

【0018】IVb族に属する元素としては、ケイ素、ゲルマニウム、錫、鉛が挙げられる。好ましいIVb族元素には、錫及び鉛が含まれる。

【0019】ケイ素化合物としては、酸化ケイ素、ケイ素-アルミニウム酸化物( $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ )、ケイ素-マグネシウム酸化物( $\text{SiO}_2-\text{MgO}$ )などが挙げられ、ゲルマニウム化合物としては、例えば、酸化ゲルマニウム、水酸化ゲルマニウムなどが挙げられる。

【0020】錫化合物としては、錫を含む有機又は無機化合物、例えば、酢酸第一錫、シュウ酸第一錫、オクチル酸錫、塩化第一錫、塩化第二錫、酸化第一錫、酸化第二錫、テトラフェニル錫などが挙げられる。

【0021】鉛化合物の代表例としては、例えば、酢酸鉛、ホウ酸鉛、クエン酸鉛、水酸化鉛、酸化鉛、リン酸鉛、フタル酸鉛、ステアリン酸鉛などが挙げられる。

【0022】Vb族に属する元素としては、アンチモン及びビスマスが挙げられる。アンチモン化合物としては、例えば、酢酸アンチモン、シュウ酸アンチモン、トリフェニルアンチモン、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、トリフェノキシアンチモン、トリメトキシアンチモン、トリエトキシアンチモン、三塩化アンチモンなどが挙げられる。

【0023】ビスマス化合物としては、ビスマスを含む

有機又は無機化合物、例えば、酢酸ビスマス、シュウ酸ビスマス、トリフェニルビスマス、三酸化ビスマス、三塩化ビスマスなどが挙げられる。

【0024】本発明の方法では、電子供与性アミン化合物と、元素周期表ⅠⅠb族、ⅠⅤb族およびⅤb族から選択された元素を含む1種または2種以上の化合物とを組合せて触媒系を構成し、2価フェノールを炭酸ジエステルと溶融重縮合反応させる。元素周期表ⅠⅠb族、ⅠⅤb族およびⅤb族から選択された元素を含む化合物は、前記電子供与性アミン化合物と単独で組合せて触媒系を構成してもよく、同種又は異種の前記元素を含む複数の化合物と前記電子供与性アミン化合物と組合せて触媒系を構成してもよい。

【0025】電子供与性アミン化合物の使用量は、重縮合反応を阻害しない範囲であればよく、例えば、2価フェノールに対して、 $10^{-7} \sim 10^{-1}$ モル、好ましくは $10^{-6} \sim 10^{-2}$ モル程度である。電子供与性アミン化合物の使用量が $10^{-7}$ モル未満であると、所望の重合度、例えば、粘度平均分子量を約5,000～50,000とするために $220^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ 程度の高温下で長時間重合させる必要があり、副反応によりポリカーボネートが着色し易くなる。また、 $10^{-1}$ モルを越えると、生成するポリカーボネート中に残存する触媒量が多くなるので、ポリカーボネートの物性が低下し易くなる。

【0026】さらに、元素周期表ⅠⅠb族、ⅠⅤb族およびⅤb族から選択された元素を含む化合物の使用量は、例えば、2価フェノールに対して $10^{-8} \sim 10^{-3}$ モル、好ましくは $10^{-7} \sim 10^{-5}$ モル程度である。これらの化合物の使用量が $10^{-8}$ 未満であると所望の重合度のポリカーボネートを得るのに長時間を要し、副反応により着色し易くなる。また、 $10^{-3}$ モルを越えると、副反応により着色したり物性が低下し易くなる。

【0027】エステル交換反応は、溶融重縮合反応に採用される慣用の方法、例えば、反応初期に $80 \sim 250^\circ\text{C}$ 、好ましくは $100 \sim 230^\circ\text{C}$ 程度で反応させた後、減圧しながら昇温し、最終的には $250 \sim 320^\circ\text{C}$ 程度で反応させることにより行なうことができる。なお、反応終結時の減圧度は、例えば、0.3Torr以下にするのが好ましい。

【0028】このようなエステル交換反応においては、重縮合反応が円滑に進行し、高分子量のポリカーボネートが得られる。しかも、得られたポリカーボネートは、塩化メチレン、クロロホルム、クロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素に対して可溶であり、不溶物が生成しない。

【0029】

【発明の効果】本発明の方法によれば、特定の触媒の存在下で、2価フェノールと炭酸ジエステルとのエステル交換反応を行なうので、着色がなく、しかも塩化メチレンなどの溶剤に対して可溶な高分子量ポリカーボネート

が得られる。

【0030】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明は、これらの実施例により限定されるものではない。

【0031】なお、粘度平均分子量は、 $20^\circ\text{C}$ におけるポリマーの塩化メチレン溶液の固有粘度 $[\eta]$ から、次式に従って計算した。

【0032】 $[\eta] = 1.11 \times 10^{-4} M_v^{0.82}$  ( $M_v$ は粘度平均分子量を示す)

また、分子量分布 $M_w/M_n$  ( $M_w$ は重量平均分子量、 $M_n$ は数平均分子量を示す)の値は、ポリマーの0.5重量%クロロホルム溶液を用いて、通常のゲルパーミエーションクロマトグラフ法により求めた。

【0033】実施例1

2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン45.6g (0.2モル)とジフェニルカーボネート42.8g (0.2モル)に、N, N-ジメチル-4-アミノピリジン $1.2 \times 10^{-3}$ g ( $1 \times 10^{-5}$ モル)および酢酸鉛 $7.6 \times 10^{-4}$ g ( $2 \times 10^{-6}$ モル)を添加した。反応系内を窒素置換した後、徐々に減圧しながら昇温し、反応により生成するフェノールを留去し、最終的に、0.1Torr、 $270^\circ\text{C}$ で1.5時間重縮合反応させた。

【0034】得られたポリカーボネートは無色透明であった。また、ポリカーボネートの粘度平均分子量 $M_v = 38,100$ 、分子量分布 $M_w/M_n = 3.00$ であり、ガラス転移温度は $150^\circ\text{C}$ であった。

【0035】実施例2

酢酸鉛に代えて酢酸アンチモン $6.0 \times 10^{-4}$ g ( $2 \times 10^{-6}$ モル)を用いる以外、実施例1と同様にして、減圧しながら昇温し、最終的に、0.1Torr、 $270^\circ\text{C}$ で2時間重縮合反応を行なった。

【0036】得られたポリカーボネートは無色透明であった。また、ポリカーボネートの粘度平均分子量 $M_v = 39,400$ 、分子量分布 $M_w/M_n = 2.75$ 、ガラス転移温度は $150^\circ\text{C}$ であった。

【0037】実施例3

酢酸鉛に代えて酢酸第一錫 $4.7 \times 10^{-4}$ g ( $2 \times 10^{-6}$ モル)を用いる以外、実施例1と同様にして、減圧しながら昇温し、最終的に、0.1Torr、 $270^\circ\text{C}$ で1.5時間重縮合反応を行なった。

【0038】得られたポリカーボネートは無色透明であった。また、ポリカーボネートの粘度平均分子量 $M_v = 37,000$ で、分子量分布 $M_w/M_n = 2.75$ 、ガラス転移温度は $150^\circ\text{C}$ であった。

【0039】実施例4

酢酸鉛に代えて、酢酸ビスマス $7.6 \times 10^{-4}$ g ( $2 \times 10^{-6}$ モル)を用いる以外、実施例1と同様にして、減圧しながら昇温し、最終的に、0.1Torr、 $270^\circ\text{C}$ で

(5)

特開平5-1145

7

1. 5時間重縮合反応を行なった。

【0040】得られたポリカーボネートは無色透明であった。また、ポリカーボネートの粘度平均分子量 $M_v = 39,800$ 、分子量分布 $M_w/M_n = 2.95$ 、ガラス転移温度は $150^\circ\text{C}$ であった。

【0041】実施例5

酢酸鉛に代えて、酢酸カドミウム $5.2 \times 10^{-4} \text{ g}$  ( $2 \times 10^{-6}$ モル)を用いる以外、実施例1と同様にして減圧しながら昇温し、最終的に、 $0.1 \text{ Torr}$ 、 $270^\circ\text{C}$ で1.5時間重縮合反応を行なった。

【0042】得られたポリカーボネートは無色透明であった。また、ポリカーボネートは粘度平均分子量 $M_v = 31,500$ 、分子量分布 $M_w/M_n = 2.75$ 、ガラス転移温度 $150^\circ\text{C}$ であった

比較例1

酢酸鉛を添加することなく、N,N-ジメチル-4-アミノピリジン $1.2 \times 10^{-4} \text{ g}$  ( $2 \times 10^{-6}$ モル)を添加する以外、実施例1と同様にして減圧しながら昇温し、最終的に、 $0.1 \text{ Torr}$ 、 $270^\circ\text{C}$ で2時間重縮合反応を行なった。

【0043】得られたポリカーボネートは無色透明であ

8

ったものの、粘度平均分子量 $M_v = 8,000$ 、分子量分布 $M_w/M_n = 2.65$ であり、低分子量であった。

【0044】比較例2

触媒として酢酸アンチモン $6.0 \times 10^{-4} \text{ g}$  ( $2 \times 10^{-6}$ モル)だけを添加する以外、実施例1と同様にして減圧しながら昇温し、最終的に、 $0.1 \text{ Torr}$ 、 $270^\circ\text{C}$ で2時間重縮合反応を行なった。

【0045】得られたポリカーボネートは無色透明であったものの、粘度平均分子量 $M_v = 9,500$ 、分子量分布 $M_w/M_n = 2.70$ であり、低分子量であった。

【0046】比較例3

酢酸鉛に代えて酢酸カリウム $2.0 \times 10^{-4} \text{ g}$  ( $2 \times 10^{-6}$ モル)を添加する以外、実施例1と同様にして減圧しながら昇温し、最終的に、 $0.1 \text{ Torr}$ 、 $270^\circ\text{C}$ で2時間重縮合反応を行なった。

【0047】得られたポリカーボネートは黄色に着色しており、塩化メチレンに対して一部不溶であった。また、塩化メチレンに対して可溶なポリカーボネートは、粘度平均分子量 $M_v = 42,000$ 、分子量分布 $M_w/M_n = 4.5$ であり、分子量分布が広いものであった。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**